Über die Furfurarylamin-Farbstoffe und ihre Umwandlung in zyklische Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde genehmigt von der Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Walter Sydow

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 29. November 1934

Tag der Promotion: 10. Mai 1935

Jena 1935

Universitäts-Buchdruckerei G. Neuenhahn, G. m. b. H., Jena

78

Referenten: Prof. Dr. C. Mannich

Dr. Th. Boehm

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Herrn D. Aye!

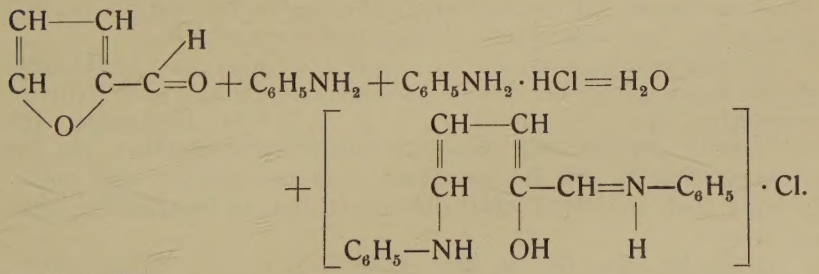
Primäre und sekundäre aromatische Amine reagieren mit Furfurol bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salzen der Amine unter Bildung von blau bis violett gefärbten Verbindungen. Stenhouse[1]) stellte den Prototyp dieser Farbstoffe dar, indem er Anilin und chlorwasserstoffsaures Anilin auf Furfurol in alkoholischer Lösung einwirken ließ. Dem entstandenen „chlorwasserstoffsauren Furfuranilin" gab er die Formel

$$C_{17}H_{18}O_2N_2 \cdot HCl.$$

Später wandte sich H. Schiff[2]) dieser Reaktion zu und zog nach Bestätigung der Bruttoformel des salzsauren Furfuranilins weitere Arylamine zur Untersuchung heran. Aus verschiedenen Gründen faßte Schiff die neuen Farbstoffe als „Amidderivate eines Furandiphenylmethans"[3]) auf und formulierte sie folgendermaßen:

$$CH\begin{cases} C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HOH \\ C_4H_3O. \end{cases}$$

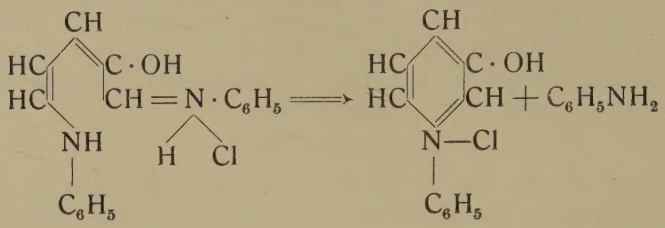
Erst zwanzig Jahre darauf konnten Th. Zincke[4]), W. König[5]), Dieckmann und Beck[6]) den Beweis dafür erbringen, daß die von Schiff aufgestellte Konstitutionsformel nicht zutrifft. Es steht nach den Untersuchungen dieser Forscher fest, daß die Reaktion nach folgendem Schema verläuft:



1) Liebigs Annalen **156,** 200 [1870].
2) Liebigs Annalen **201,** 355 [1880].
3) Liebigs Annalen **239,** 370 [1887].
4) Ber. Dt. chem. Ges. **38,** 3824 [1905].
5) Journ. f. prakt. Chem. **72,** 555 [1905].
6) Ber. Dt. chem. Ges. **38,** 4122 [1905].

Der Furanring wird also durch Einwirkung der aromatischen Amine bei Gegenwart von Säuren aufgespalten.

Das wichtigste Argument bestand in der Entdeckung, daß die Farbsalze sich in Pyridinabkömmlinge überführen lassen:



Und zwar wurde diese Umwandlung von Zincke und Mühlhausen[7]) durch längeres Kochen der alkoholischen oder essigsauren Lösungen der Farbsalze bewirkt, während W. König den Farbstoff in konzentrierter Salzsäure[8]), in Naphthalin[9]) oder Nitrobenzol[10]) erhitzte. Das war übrigens die einzige Reaktion, die bei der Untersuchung der Farbsalze mit Erfolg durchgeführt worden ist.

Insbesondere war es damals trotz aller Bemühungen nicht gelungen, die den Farbsalzen zugrunde liegenden freien Basen zu isolieren. Otto Fischer[11]) schreibt z. B.: „Von den entsprechenden Basen weiß man fast nichts, da die Farbstoffe mit Alkalien keine glatte Umsetzung geben, sondern meist unerquickliches Harz."

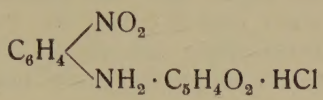
Man hat auch versucht, die Farbbasen durch direkte Kondensation der Amine mit Furfurol zu gewinnen. Hierbei wurden je nach der Art des Amins unterschiedliche Ergebnisse erzielt.

Inzwischen ist durch Boehm und Loewenstein[12]) festgestellt worden, daß bei diesen Untersuchungen mehrfach Irrtümer unterlaufen sind. So hatte z. B. Schiff[13]) behauptet, aus m-Nitranilin und Furfurol eine Farbbase erhalten zu haben, die aus je einem Molekül der Komponenten zusammengesetzt sein sollte. Er hatte auch ein Chlorhydrat dieser Verbindung beschrieben, des-

---

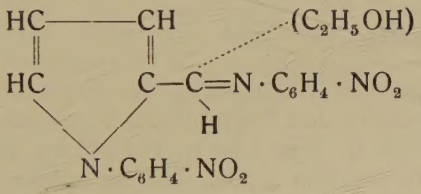
7) Ber. Dt. chem. Ges. **38,** 3828 [1905].
8) Journ. f. prakt. Chem. **69,** 114 [1904].
9) Journ. f. prakt. Chem. **70,** 31 [1904].
10) Journ. f. prakt. Chem. **72,** 560 [1905].
11) Journ. f. prakt. Chem. **100,** 106 [1920].
12) Loewenstein: Dissertation Berlin 1931.
13) Liebigs Annalen **201,** 357 [1880].

sen alkoholische Lösung eine „tief karmesinrote Farbe“ besaß und aus dessen Analyse er die Formel

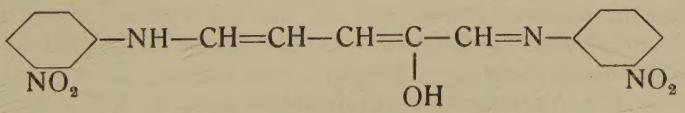


ableitete.

W. König[14]) hatte demgegenüber gefunden, daß unter denselben Bedingungen die Kondensation von m-Nitranilin und Furfurol zu einem Produkt führt, welches aus zwei Molekülen Amin und einem Molekül Furfurol zusammengesetzt ist. Die gelb gefärbte Base ließ sich in Übereinstimmung mit den Angaben von Schiff in violettfarbige Salze überführen. König, der der Meinung war, daß die den normalen Furfurarylaminfarbstoffen zugrunde liegenden Basen im freien Zustande nicht existenzfähig wären, bemerkt hierzu: „Die naheliegende Annahme, daß das Produkt die normale Furfurolfarbstoffbase sei, erwies sich bei näherem Studium als kaum zutreffend.“ Und er glaubte, der Verbindung die Struktur eines Pyrrolderivates folgender Formel zuerkennen zu müssen:



In neuerer Zeit hatten O. Fischer, Balling und Aldinger[15]) ein drittes Kondensationsprodukt aus m-Nitranilin und Furfurol dargestellt, welches sie als die gesuchte Farbbase

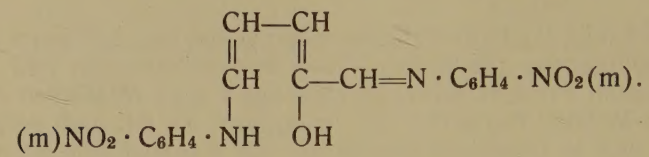


bezeichneten.

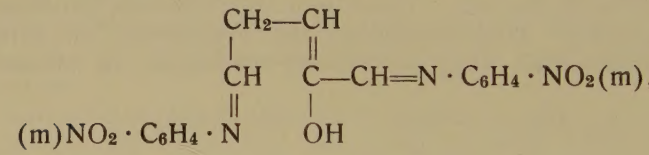
Klarheit konnte erst erzielt werden, als es Loewenstein[16]) gelang, aus dem nach Stenhouse dargestellten

14) Journ. f. prakt. Chem. **88,** 200 [1913].
15) Journ. f. prakt. Chem. **100,** 105 [1920].
16) Dissertation Berlin 1931.

Farbsalz des m-Nitranilins eine Base zu gewinnen, die mit der durch direkte Kondensation nach König dargestellten Base identisch war, woraus sich ergab, daß die Verbindung, die Schiff für ein Additionsprodukt und König für ein Pyrrolderivat gehalten hatten, in Wirklichkeit die dem Farbsalz entsprechende normale Base ist, also die folgende Formel besitzt:



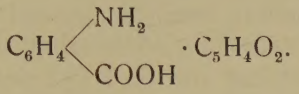
Die Verbindung aber, welche Fischer und Mitarbeiter in den Händen hatten, ist eine der Farbbase isomere Pseudobase von nachstehender Struktur:



Sie liefert entgegen der Behauptung der Forscher keine farbigen Salze. Aus o-Nitranilin und Furfurol sowie aus m-Nitro-p-toluidin und Furfurol hatten O. Fischer, Balling und Aldinger Basen erhalten, in welchen in der Tat die echten Farbbasen vorlagen, was durch die Arbeiten von Boehm und Loewenstein bestätigt worden ist. Hingegen behaupten Fischer und Mitarbeiter weiterhin, daß aus m-Nitro-o-toluidin oder p-Nitro-o-toluidin und Furfurol nur die normalen Furalamine entstünden, und eine Anzahl weiterer Amine soll bei der Einwirkung von Furfurol „meist unverändert" geblieben sein. Als besonders eigenartig muß man schließlich diejenigen Angaben bezeichnen, die sich auf das Verhalten der Aminobenzoesäuren erstrecken. Schiff hatte unmittelbar aus den Aminobenzoesäuren und Furfurol farbige Produkte erhalten, die er als die „merkwürdigsten Farbstoffderivate des Furfurols" bezeichnete. Er beschreibt in der oben erwähnten Arbeit [17]) z. B. eine aus m-Aminobenzoesäure und Furfurol erhaltene Verbindung, die er als einen den Stenhouseschen

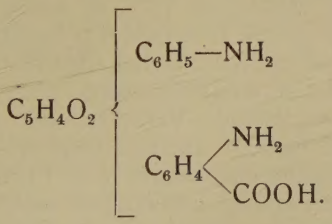
17) Liebigs Annalen **201**, 365 [1880].

Salzen analogen Farbstoff hinstellt, obwohl das Produkt nach seinen Analysen folgende Zusammensetzung haben sollte:

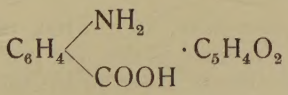


Schiff bemerkt daneben, daß „die Farbe lebhafter und die Abscheidung vollständiger" wurde, wenn er dem Gemisch der Komponenten Salzsäure zusetzte. Die Isolierung eines Hydrochlorids gelang ihm aber nicht, vielmehr stellte er gleichzeitig fest, daß „größere Mengen Salzsäure zu vermeiden sind, da sie rasche Zersetzung bewirken". Er gab für das Zustandekommen der farbigen Verbindung folgende Erklärung: „Die die Säurefunktion vermittelnde Karboxylgruppe bewirkt hier für den in derselben Verbindung befindlichen basischen Anteil dasselbe, was in den Furfurolderivaten aromatischer Basen erst durch Säurezusatz bewirkt werden muß."

In einer späteren Arbeit [18]) glaubte Schiff, „die Empfindlichkeit der Reaktion bedeutend steigern" zu können, indem er „eine geringe Menge" Anilin zusetzte; er ließ in wäßriger Lösung m-Aminobenzoesäure, Anilin und Furfurol aufeinander einwirken und erhielt eine Verbindung, der er folgende Formel zuerkannte:



Schiffs Bemerkungen über die Substanz



stehen offensichtlich im Widerspruch zu den Angaben von Stenhouse, wonach die Farbsalze auf ein Molekül Furfurol zwei Moleküle Amin enthalten. Und wenn Schiff sagt, daß durch Zu-

18) Liebigs Annalen **239**, 359 [1887].

satz von Anilin die Reaktion zwischen Aminobenzoesäure und Furfurol „verstärkt" wird, so erscheint diese Behauptung ganz unverständlich, denn es resultiert hierbei eine Verbindung, die nach seinen Analysen ganz anders zusammengesetzt ist, als die aus Furfurol und m-Aminobenzoesäure allein erhaltene Substanz.

Diese in den Angaben von Schiff liegenden Widersprüche hat anscheinend O. Fischer[19]) übersehen. Fischer bestätigt nämlich, „daß Furfurol mit m-Aminobenzoesäure einen intensiv roten Körper gibt" und sagt weiterhin: „Die Substanz verhält sich wie ein Salz, löst sich daher mit purpurroter Farbe in Alkohol, und es wird durch Zusatz von Salzsäure der Farbton anfangs kaum geändert, erst nach längerem Stehen tritt Zersetzung ein. Das ganze Verhalten des Farbstoffes spricht für seine Zugehörigkeit zu den Stenhouseschen Farbstoffen, indem bei seiner Bildung die Karboxylgruppen salzbildend wirken."

„Anders verhalten sich", so sagt Fischer weiter, „Anthranilsäure und p-Aminobenzoesäure. Hierbei wirken die Karboxylgruppen nicht salzbildend, so daß Farbbasen entstehen, die erst auf Zusatz von Mineralsäuren die roten Salze geben." Allerdings gelang es Fischer nicht, diese Farbsalze zu isolieren.

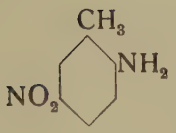
Inzwischen ist die Kenntnis der Stenhouseschen Reaktion durch die Untersuchungen von Boehm und Loewenstein wesentlich vertieft und erweitert worden. Manche der älteren Beobachtungen erscheinen jetzt in einem anderen Licht, und im Hinblick auf das große Interesse[20]), welches den Furfurolfarbstoffen auch in farbentheoretischer Beziehung entgegengebracht wird, erschien es daher wünschenswert, die Angaben von O. Fischer über das wechselnde Verhalten der Arylamine gegenüber dem Furfurol nachzuprüfen. Insbesondere sollte das Problem der Einwirkung der Aminobenzoesäure auf Furfurol einer erneuten systematischen Bearbeitung unterzogen werden, und schließlich sollte untersucht werden, was es mit der oft bemängelten Zersetzlichkeit der in Frage stehenden Kondensationsprodukte für eine Bewandtnis hat.

Meine erste Aufgabe war, zu prüfen, ob bei der Einwirkung der Nitrotoluidine auf Furfurol in der Tat nur die einfachen „Schiffschen Furalkörper" entstehen. Es standen mir die drei nachstehenden Nitrotoluidine zur Verfügung:

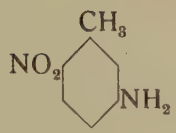
---

19) Journ. f. prakt. Chem. **100**, 112 [1920].

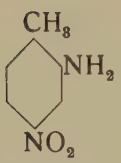
20) Vgl. hierzu insbesondere W. König: Journ. f. prakt. Chem. **112**, 1 [1926].



m-Nitro-o-toluidin, (1:2:5)

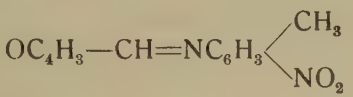


o-Nitro-m-toluidin, (1:3:6)



p-Nitro-o-toluidin. (1:2:4)

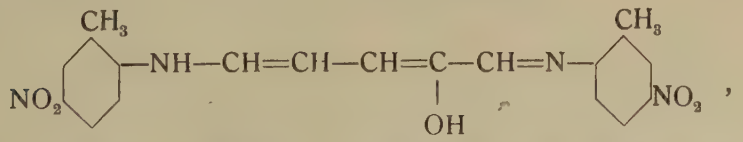
Fischer[21]) hatte aus m-Nitro-o-toluidin (1:2:5) und Furfurol lediglich die Base



darstellen können. Der Versuch bestätigte zunächst, daß diese Schiffsche Base bei der Kondensation von Furfurol und Amin in alkoholischer Lösung ausfällt, und zwar unabhängig davon, in welchem Verhältnis die Mengen der Komponenten zueinander stehen. Es stellte sich aber bald heraus, daß hierbei die Löslichkeit der Schiffschen Base, die in Alkohol schwer löslich ist, eine maßgebliche Rolle spielt. Wendet man 2 Mol. m-Nitro-o-toluidin und 1 Mol. Furfurol an, setzt aber so viel Alkohol hinzu, daß die ausgeschiedene Schiffsche Base wieder gelöst wird, so scheidet sich nach einigen Tagen eine kristallinische Verbindung ab, welche die Zusammensetzung

$$C_{19}H_{18}N_4O_5$$

besitzt, also durch Vereinigung von zwei Molekülen m-Nitro-o-toluidin mit einem Molekül Furfurol unter Abspaltung von Wasser entstanden ist. Mit fast quantitativer Ausbeute kann die Substanz auf die Weise erhalten werden, daß die Komponenten ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen werden. Das Produkt ist die Farbbase von der Struktur



denn es liefert mit Salzsäure ein kristallines, violett gefärbtes Salz.

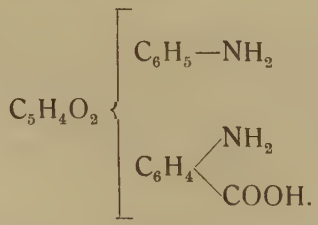
21) Journ. f. prakt. Chem. **100**, 110 [1920].

Genau so wie m-Nitro-o-toluidin reagiert auch das zweite der genannten Nitrotoluidine, das o-Nitro-m-toluidin (1:3:6). Auch hier gelang es, die Farbbase sowohl wie das farbige Hydrochlorid in kristalliner Form zu isolieren. Bemerkenswert ist aber, daß es in beiden Fällen nicht möglich ist, die Farbbase herzustellen, wenn man gleichzeitig Nitrotoluidin, Furfurol und Salzsäure in alkoholischer Lösung aufeinander einwirken läßt. Somit ist die Behauptung Fischers, daß die Nitrotoluidine mit Furfurol „nur die normalen Furalamine gäben", widerlegt.

Das an dritter Stelle erwähnte p-Nitro-o-toluidin (1:2:4) liefert dagegen in der Tat nur das einfache Aldimid. Zwar besitzt das Kondensationsprodukt einen anderen Schmelzpunkt, als das von Fischer beschriebene Imid. Es schmilzt bei 157,5°, während Fischer 75° angibt. Doch beseitigte die Analyse jeden Zweifel an der Identität der Substanz. Versuche, durch Variation der Bedingungen zu einer Farbbase zu gelangen, verliefen erfolglos, so daß also die Angaben von Fischer — abgesehen von dem unrichtigen Schmelzpunkt seines Produktes — in diesem Falle als zutreffend zu bezeichnen sind.

Es folgt aus den bisherigen Versuchen, daß die Anzahl der Substituenten des Phenylamins für den Reaktionsverlauf belanglos ist. Wohl aber übt die relative Stellung der Substituenten einen Einfluß auf die Reaktion aus.

Die weiteren Versuche erstreckten sich auf die Darstellung des von Schiff beschriebenen, aus m-Aminobenzoesäure, Anilin und Furfurol erhaltenen Kondensationsproduktes



Nach Schiffs Vorschrift wurden äquivalente Mengen der Komponenten in wäßriger Lösung zur Reaktion gebracht. Dabei wurde die von Schiff beschriebene „teigartige Verbindung" erhalten, die „alsbald zu einer fuchsinartigen Masse erstarrte". Das Produkt war aber nicht kristallinisch, zeigte keinen Schmelzpunkt und ließ sich in keiner Weise reinigen. Da Schiff „beim Umkristallisieren aus Weingeist teilweise Zersetzung" des Reaktionsproduktes beob-

achtet hatte, analysierte er die lediglich mit Alkohol und Äther gewaschene, nicht umkristallisierte Substanz und fand hierbei Werte, die für die von ihm aufgestellte Formel sprachen.

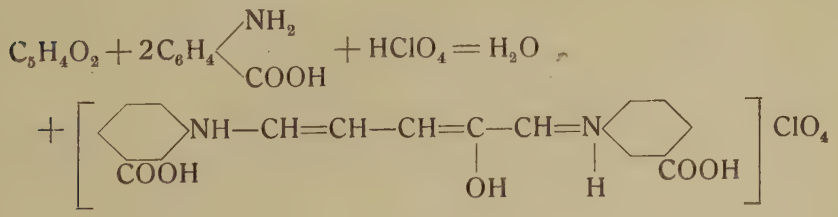
Ich habe die Substanz ungeachtet ihres unerfreulichen Aussehens ebenfalls analysiert. Gegenüber den von Schiff angegebenen Werten 66,15% C und 5,62% H habe ich aber folgende Zahlen erhalten: 73,40% C und 5,52% H.

Da sich im Laufe der weiteren Untersuchungen herausstellte, daß es allgemein unzweckmäßig ist, bei der Darstellung der Furfurarylaminfarbstoffe Wasser als Lösungsmittel zu verwenden, wie Schiff es tat, wurde eine Reihe von Versuchen auch in alkoholischer Lösung ausgeführt. Nach dem Abdampfen der tiefrot gefärbten Lösung hinterblieb jedoch nur ein harziger, teerartiger Rückstand, so daß auch auf diesem Wege kein definierbares Produkt isoliert werden konnte.

Es fragte sich nunmehr, wie Furfurol mit m-Aminobenzoesäure allein reagiert. Durch Mischen von äquivalenten Mengen der beiden Stoffe wurde eine dunkelrot gefärbte, in Alkohol mit roter Farbe lösliche Masse erhalten, wie sie Schiff und Fischer beschrieben haben. Aus dem Produkt ließ sich aber ebensowenig wie früher ein einheitlicher Stoff isolieren.

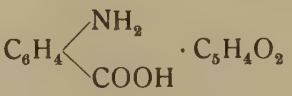
Fischer hatte, ohne die Substanz zu analysieren, sich mit der Feststellung begnügt, daß das Reaktionsprodukt Farbstoffeigenschaften aufwies, und daraufhin behauptet, daß die Substanz eine den Stenhouseschen Farbsalzen analoge Struktur besäße, also aus 1 Molekül Furfurol und 2 Molekülen m-Aminobenzoesäure zusammengesetzt wäre. Schiff dagegen hatte, wie gesagt, die Substanz als ein Additionsprodukt aus je einem Molekül Furfurol und m-Aminobenzoesäure hingestellt.

Daß Schiff sowohl wie Fischer tatsächlich zu weitgehende Schlüsse aus ihren Versuchen gefolgert haben, wurde mit aller Deutlichkeit offenbar, als es entgegen den früheren Erfahrungen im Laufe der weiteren Untersuchungen gelang, aus m-Aminobenzoesäure und Furfurol bei Gegenwart von Mineralsäuren kristallisierte Farbsalze darzustellen. Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:



Das blauviolett gefärbte Perchlorat wie das entsprechende Hydrochlorid lassen sich sogar, wenn auch mit Verlusten, aus Alkohol umkristallisieren.

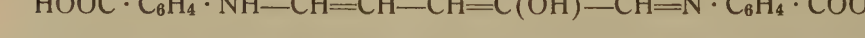
Wenn Schiff angibt, daß auf Zusatz von Salzsäure zu dem Gemisch von Furfurol und m-Aminobenzoesäure „die Farbe lebhafter" und die Abscheidung des angeblichen Farbstoffes



„vollständiger" würde, so ist jetzt klar, wie diese Erscheinungen zu deuten sind. Das Produkt war eben das chlorwasserstoffsaure Farbsalz. Es konnte aber von Schiff nicht erkannt und isoliert werden, weil seine Versuchsanordnung ungeeignet war.

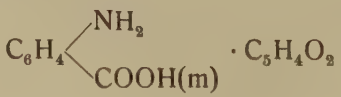
Genau so wie die m-Aminobenzoesäure reagieren auch die ortho- und die para-Aminobenzoesäure mit Furfurol bei Gegenwart von Mineralsäure (HCl, $HClO_4$) unter Bildung von blauviolett gefärbten Salzen, die schön kristallisieren und in trockenem Zustande beständig sind.

Dieser Befund muß hervorgehoben werden, denn O. Fischer hatte aus o- oder p-Aminobenzoesäure und Furfurol basische Kondensationsprodukte erhalten,

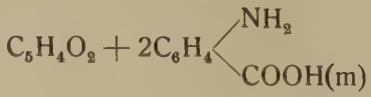


von denen er behauptet, „daß ihre Hydrochloride durch Zersetzlichkeit nur sehr schwierig rein zu bekommen sind, so daß einwandfreie Zahlen bei der Analyse nicht erhalten wurden".

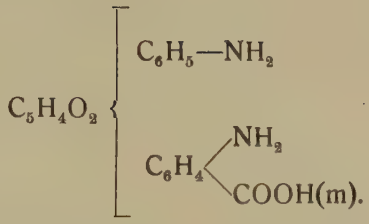
Es kann nunmehr als erwiesen gelten, daß ein Farbstoff von der Zusammensetzung



ebensowenig existiert wie ein Farbstoff von der Zusammensetzung

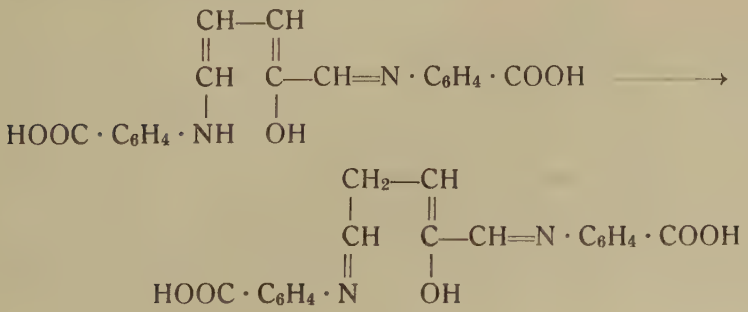


oder der Formel



Hierzu ist noch folgendes zu bemerken. Wenn man nach den Angaben von F i s c h e r p-Aminobenzoesäure (2 Mol.) und Furfurol (1 Mol.) in alkoholischer Lösung zusammenbringt, so färbt sich die Lösung zunächst tiefrot, ohne daß eine Ausscheidung erfolgt. Im Verlaufe einiger Stunden schlägt die Farbe in gelbbraun und weiterhin in dunkelbraun um, und schließlich scheidet sich ein braunes, amorphes Pulver ab, das F i s c h e r als die Farbstoffbase angesehen hat. In genau der gleichen Weise verläuft der Versuch, wenn man die p-Säure durch die m-Aminobenzoesäure ersetzt, ein Versuch, den aber F i s c h e r anscheinend nicht ausgeführt hat. Auch hier resultiert ein amorphes, braunes Pulver. Nur das Kondensationsprodukt der Anthranilsäure scheidet sich unter denselben Bedingungen in Übereinstimmung mit den Angaben von F i s c h e r in kristallinischer Form ab.

Im Hinblick auf die Tatsache, daß die Furfurarylaminbasen, wie jetzt bekannt ist, leicht in isomere Formen gehen, die nicht mehr farbige Salze zu liefern vermögen, muß angenommen werden, daß auch die von F i s c h e r beschriebenen Basen in Wirklichkeit keine Farbstoffbasen sind, sondern Pseudobasen, die durch intramolekulare Umlagerung aus den primär gebildeten, nicht isolierbaren Farbstoffen entstanden sind.

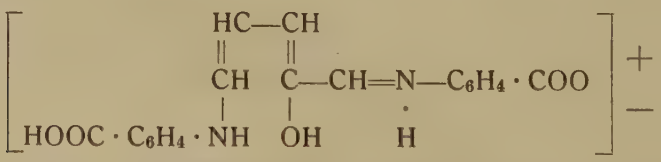


Diese Erklärung ist um so wahrscheinlicher, als Loewenstein nachgewiesen hat, daß Fischer auch in einem anderen Falle nicht die echte Farbbase, sondern die Pseudobase in Händen gehabt hat.

Es fragt sich nur noch, wie das Auftreten der roten Färbung beim Zusammenbringen der Aminobenzoesäure mit Furfurol zu deuten ist. Man wird nicht fehl gehen, wenn man diese Erscheinung folgendermaßen interpretiert:

Nach den Untersuchungen von Fischer und Loewenstein steht fest, daß die Aufspaltung des Furanringes durch Arylamin auch dann erfolgt, wenn kein Arylaminsalz zugegen ist. Jedoch geht die Reaktion in diesem Falle in der Regel nur langsam vor sich. Läßt man zwei Moleküle Aminobenzoesäure auf ein Molekül Furfurol einwirken, so ist im ersten Stadium der Reaktion neben der zum Teil entstandenen Farbbase auch noch freie Aminobenzoesäure vorhanden. Der noch nicht verbrauchte Teil der Aminobenzoesäure liefert, wie alle anderen Säuren, mit der Farbbase ein farbiges Salz. Allmählich schreitet dann die Bildung der Farbbase weiter fort, und entsprechend dem Verbrauch der Aminosäure nimmt die Intensität der Färbung ab, bis schließlich die rote Farbe völlig verschwunden ist. Inzwischen ist aber auch die unbeständige Farbbase in die isomere Pseudobase übergegangen. Das geht u. a. daraus hervor, daß die einmal braun gewordene Lösung auf erneuten Zusatz von Aminobenzoesäure oder anderer Säuren keine rote Färbung mehr annimmt.

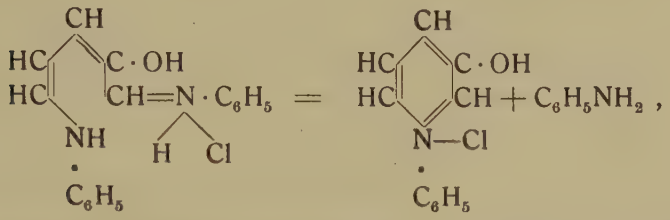
An sich steht zwar die Existenz eines farbigen Produktes von der Formel



wohl im Bereich der Möglichkeit. Bisher ist aber die Isolierung eines solchen „inneren" Farbsalzes trotz der Angaben von Schiff und von Fischer nicht als verwirklicht zu betrachten.

Aus den geschilderten Versuchen geht also hervor, daß die Ansicht von Schiff und Fischer über das besondere Verhalten der m-Aminobenzoesäure zu Unrecht besteht. Die Versuche zeigen vielmehr, daß das Furfurol mit allen drei Aminobenzoesäuren in gleichem Sinne reagiert und daß die Fähigkeit zur Bildung von mineralsauren Farbsalzen bei den Aminobenzoesäuren in demselben Maße vorhanden ist wie etwa beim Anilin.

Wie in der Einleitung gesagt worden ist, läßt sich das salzsaure Furfuranilin von Stenhouse unter bestimmten Bedingungen — z. B. durch längeres Erhitzen — in ein farbloses Produkt umwandeln, nämlich in das N-Phenyl-β-oxy-pyridiniumchlorid,



wobei 1 Mol. Anilin abgespalten wird. Nun sind die aus den Aminobenzoesäuren und Furfurol neu dargestellten Farbsalze in festem Zustande zwar beständig, in Lösung jedoch ist die Beständigkeit nur gering.

Wenn man z. B. 1 Mol. Furfurol, 2 Mol. m-Aminobenzoesäure und 1 Mol. Perchlorsäure in alkoholischer Lösung zusammenbringt, so scheidet sich, wie oben dargelegt wurde, das Farbsalz

$$(m)HOOC \cdot C_6H_4—NH—CH=CH—CH=C(OH)—CH=N \cdot C_6H_4 \cdot COOH(m) + HClO_4$$

zum größten Teil in Form von blauvioletten Kristallen ab. Läßt man den Ansatz, ohne das Salz abzutrennen, einige Zeit stehen, so beobachtet man, daß die Farbe der Mischung sich ändert und die Menge des kristallinischen Niederschlages abnimmt, und nach einigen Tagen stellt der Gefäßinhalt eine klare, gelbbraune Lösung dar.

Es lag die Vermutung nahe, daß die Zersetzung der Farbsalze darin besteht, daß sie sich besonders leicht in die stabilen, farblosen Pyridiniumsalze umwandeln. Die Untersuchung ergab jedoch, daß die Farbsalze unter den genannten Bedingungen im wesentlichen eine andersartige, bisher noch nicht beobachtete Umwandlung erfahren.

Wenn man die nach der Zersetzung des Farbsalzes erhaltene Lösung bei Raumtemperatur eindunsten läßt, so hinterbleibt ein brauner, durch teerartige Bestandteile verunreinigter Bodensatz von mehr oder weniger kristallinischer Beschaffenheit. Durch Behandlung mit Essigester ließen sich die festen Bestandteile von den teerartigen Verunreinigungen befreien, und es wurde auf diese Weise

ein graugrünes Pulver erhalten, das jedoch kein einheitliches Produkt war, sondern, wie die weitere Untersuchung ergab, aus einem Gemenge von mehreren Salzen bestand.

Zunächst wurden durch Auswaschen mit k a l t e m Wasser geringe Mengen einer kristallinischen Substanz isoliert, die sich als das einfache Perchlorat der m-Aminobenzoesäure erwies. Beim anschließenden Auswaschen mit h e i ß e m Wasser ging ein weiterer, kleiner Teil des Rohproduktes in Lösung, der sich beim Eindampfen des Filtrats in Form von farblosen Kristallen abschied. Diese Substanz konnte als das N-(m-Carboxy-phenyl)-β-oxypyridiniumperchlorat [22]) identifiziert werden. Die Menge des Salzes betrug jedoch nur etwa 5% von dem Gesamtprodukt und entsprach ungefähr der Menge des zuerst abgetrennten Perchlorats der m-Aminobenzoesäure.

Der übriggebliebene, in Wasser nicht lösliche Teil des Zersetzungsproduktes konnte mit Hilfe von Eisessig in den kristallinischen Zustand übergeführt werden. Aus den Analysenzahlen ließ sich folgende Bruttoformel berechnen:

$$C_{19}H_{15}N_2O_8Cl = C_{19}H_{14}N_2O_4 + HClO_4.$$

I.

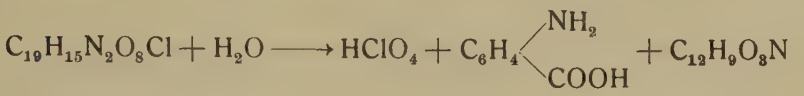
Danach mußte die Substanz aus einem Molekül Perchlorsäure, einem Molekül Furfurol und zwei Molekülen Aminobenzoesäure zusammengesetzt sein. Es waren also die Bausteine des ursprünglichen perchlorsauren Farbsalzes erhalten geblieben. Dieser Befund konnte durch die Titration mit Alkali erhärtet werden, wobei drei Äquivalente KOH verbraucht wurden. Daraus ging auch hervor, daß in der erhaltenen Substanz die zwei Karboxylgruppen des ursprünglichen Farbsalzes noch vorhanden waren und sich an der Reaktion nicht beteiligt hatten.

Ein analog zusammengesetztes Produkt wurde aus dem Farbsalz erhalten, das aus p-Aminobenzoesäure, Furfurol und Perchlorsäure dargestellt worden war. Dagegen lieferte das entsprechende Farbsalz aus der o-Aminobenzoesäure nur eine schwarze, harzige Masse, aus welcher kein definierbarer Stoff isoliert werden konnte.

Die weiteren Versuche erstreckten sich naturgemäß auf die Gewinnung der den neuen Salzen zugrunde liegenden Basen. Hier traten aber erhebliche Schwierigkeiten zutage. Es war trotz aller Bemühungen nicht möglich, die Base $C_{19}H_{14}N_2O_4$ in reinem Zustande zu erhalten. Es trat vielmehr bei den Versuchen, die Per-

22) Formel siehe S. 34.

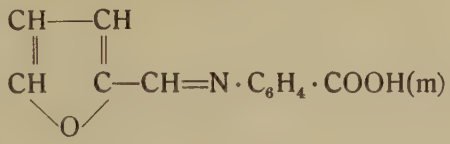
chlorsäure durch Alkali abzuspalten, Hydrolyse ein. Neben m-Aminobenzoesäure resultierte hierbei eine kristalline Substanz von der Zusammensetzung $C_{12}H_9O_3$ *(II)*. Demnach war die hydrolytische Spaltung nach folgendem Schema vor sich gegangen:



I. II.

Durch Titration und durch Darstellung eines Silbersalzes wurde festgestellt, daß in dem Abbauprodukt $C_{12}H_9O_3N$ *(II)* noch eine Karboxylgruppe enthalten war.

Die Formel $C_{12}H_9O_3N$ *(II)* stimmt für die aus den Aminobenzoesäuren und Furfurol darstellbaren „Schiffschen Basen", von denen die Verbindungen der ortho- (und der para-) Aminobenzoesäure seit langem bekannt sind. Es wurde daher angenommen, daß die in Frage stehende Substanz das bisher noch nicht bekannte Anil:

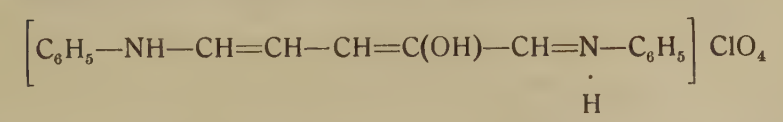


III.

wäre. Dieser Befund gestattete leider keinerlei Rückschlüsse auf die Konstitution der Substanz $C_{19}H_{15}N_2O_8Cl$ *(I)*.

Die Untersuchung konnte aber mit Erfolg zu Ende geführt werden, als sich weiterhin herausstellte, daß die einfachen Stenhouseschen Farbsalze, das salzsaure und das perchlorsaure Furfuranilin, unter analogen Bedingungen die gleiche Umwandlung erfahren wie die Farbsalze der Aminobenzoesäuren.

Aus dem Perchlorat des Furfuranilins



wurde — neben geringen Mengen N-Phenyl-β-oxy-pyridiniumperchlorat — ein gelbes, gut kristallisierendes, in Wasser unlösliches Salz von der Zusammensetzung

$$C_{17}H_{15}O_4N_2Cl = C_{17}H_{14}N_2 + HClO_4$$

IV.

erhalten. Diesmal konnte die Perchlorsäure mit Hilfe von Ammoniak abgespalten und die Base

$$C_{17}H_{14}N_2$$

V.

isoliert werden. Durch Erwärmen mit stark verdünnter Salzsäure wurde ein weiterer Abbau im Sinne der nachstehenden Gleichung erzielt:

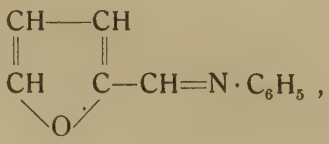
$$\underset{\text{V.}}{C_{17}H_{14}N_2} + H_2O \longrightarrow C_6H_5NH_2 + \underset{\text{VI.}}{C_{11}H_9ON}.$$

Das gleichfalls kristalline Produkt

$$C_{11}H_9ON$$

VI.

entspricht dem oben beschriebenen Abbauprodukt: $C_{12}H_9O_3N$ *(II)*, das als eine S c h i f f s c h e Base aufgefaßt worden war. Nunmehr zeigte sich aber, daß die Substanz: $C_{11}H_9ON$ *(VI)* nicht identisch war mit dem einfachen Furfural-anil



welches die gleiche Bruttoformel besitzt. Die neue Substanz schmilzt bei 36°, das Furfuranil bei 58°.

Es blieb nur mehr eine Erklärung übrig: In der Substanz

$$C_{11}H_9ON$$

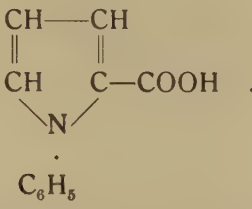
VI.

konnte der Furanring nicht mehr unversehrt vorhanden sein. Das Sauerstoffatom mußte entweder als Hydroxyl oder als Carbonyl vorliegen. Es konnte mit Hilfe der üblichen Carbonylreagenzien

bald nachgewiesen werden, daß das letztere der Fall ist, und durch Oxydation mit $KMnO_4$ konnte die Substanz schließlich in eine Säure von der Zusammensetzung

$$C_{11}H_9O_2N$$
VII.

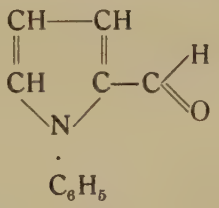
übergeführt werden. Die Säure erwies sich als identisch mit der von Pictet und Steinmann[23]) dargestellten N-Phenyl-pyrrol-α-carbonsäure



Damit war der Beweis erbracht, daß in der Substanz

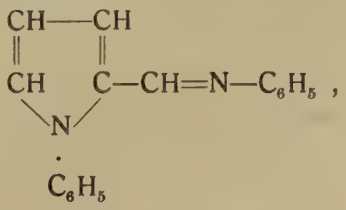
$$C_{11}H_9ON$$
VI.

der bisher noch nicht bekannte N-Phenyl-α-pyrrolaldehyd



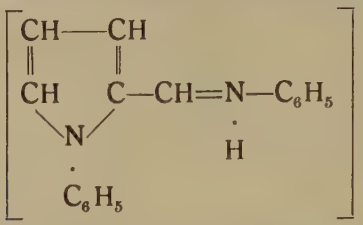
vorlag.

Die Substanz $C_{17}H_{14}N_2$ *(V)* ist das Anil des Aldehyds,

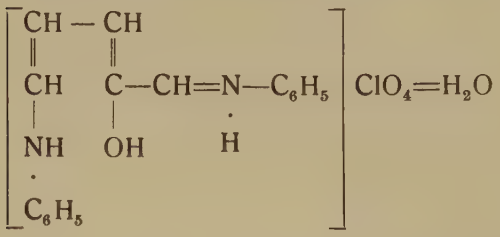


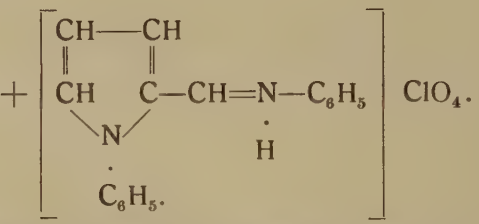
23) Ber. Dt. chem. Ges. **35**, 2530 [1902].

und die Substanz $C_{17}H_{15}O_4N_2Cl$ *(IV)*, das ursprüngliche Umwandlungsprodukt, ist das Perchlorat dieses Anils:

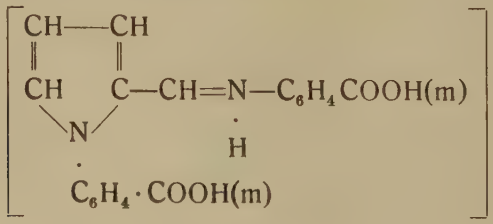


Wir sind jetzt in der Lage, die spontan erfolgende Umwandlung des violettfarbigen Furfuranilin-perchlorates durch das folgende Schema zu veranschaulichen:

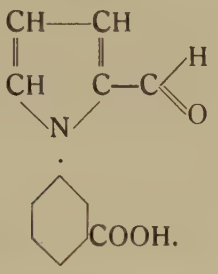




In entsprechender Weise ist die Umwandlung der aus m-Aminobenzoesäure (bzw. p-Aminobenzoesäure), Furfurol und Perchlorsäure erhaltenen Farbsalze zu deuten. Die Substanz $C_{19}H_{15}N_2O_8Cl$ *(I)* ist gleichfalls das Perchlorat eines Anils und besitzt also folgende Formel:



Der Substanz $C_{12}H_9O_3N$ *(II)*, die durch Hydrolyse des Salzes $C_{19}H_{15}N_2O_8Cl$ *(I)* erhalten worden ist, kommt also nicht — wie anfangs angenommen — die Formel *III* der einfachen „Schiffschen Base" zu, sondern ebenfalls die Formel eines Pyrrolaldehyds, der hier gleichzeitig eine Säure ist:



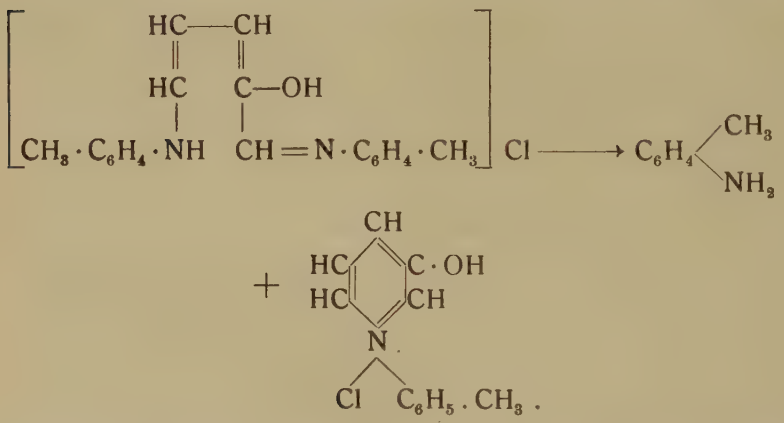
Daß diese Substanz nicht von vornherein als Aldehyd erkannt wurde, liegt daran, daß sie nicht in normaler Weise mit p-Nitrophenylhydrazin reagiert, sondern nur ein Salz des p-Nitrophenylhydrazins liefert. Mit Hydroxylamin und Semicarbazid dagegen reagiert der Aldehyd, wie sich nachträglich herausstellte, in normaler Weise.

Die geschilderte Umwandlung der Stenhouseschen Farbsalze darf insofern ein besonderes Interesse beanspruchen, als hiermit ein Weg aufgefunden worden ist, der den Übergang von der Furanreihe in die Pyrrolreihe gestattet. Man kann die Furfurarylamin-Farbsalze als die metastabilen Zwischenprodukte dieser Umwandlung bezeichnen, die nur zufolge ihrer geringen Löslichkeit isolierbar sind. Sorgt man für eine zur Lösung ausreichende Menge Alkohol, so schreitet die Reaktion bis zu Bildung der beständigen Pyrrolkörper fort, die ein energieärmeres System darstellen als die Farbsalze mit der offenen Polymethinkette.

Allerdings findet diese Reaktion nicht immer statt. Es ist in der Einleitung schon gesagt worden, daß einige Farbsalze unter bestimmten Bedingungen eine andere Umformung erleiden: Die fünf Kohlenstoffatome der Polymethinkette bilden unter Einschluß einer Aminogruppe einen 6-Ring, und es resultieren Pyridiniumsalze. Nach außen hin unterscheiden sich diese beiden Reaktionen dadurch, daß in dem zweiten Falle ein Molekül Arylamin eliminiert wird, während bei dem Pyrrol-Ringschluß lediglich Wasser abgespalten wird.

Es drängte sich naturgemäß die Frage auf, welche Beziehungen zwischen den beiden, dem Anschein nach miteinander kon-

kurrierenden Reaktionen bestehen. Zincke hatte die Pyridiniumsalze auf die Art erhalten, daß er die vom Anilin oder p-Toluidin derivierenden Farbsalze längere Zeit in alkoholischer oder essigsaurer Lösung erhitzte. Da die Pyrrolverbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur entstehen, könnte man glauben, daß die Art des Ringschlusses von der Temperatur bestimmt wird. In Wirklichkeit ist das nicht der Fall, wie die weiteren Beobachtungen erkennen ließen. Einerseits liefern nämlich die carboxylhaltigen Farbsalze auch beim Erhitzen ihrer alkoholischen Lösungen die Pyrrolverbindungen; die Umwandlung wird hierdurch sogar beschleunigt. Andererseits wurde gefunden, daß der p-Toluidinfarbstoff — und ebenso verhält sich der m-Toluidinfarbstoff — nicht erst beim Erhitzen, wie Zincke angibt, sondern auch schon in der Kälte in das entsprechende Pyridiniumsalz übergeht:

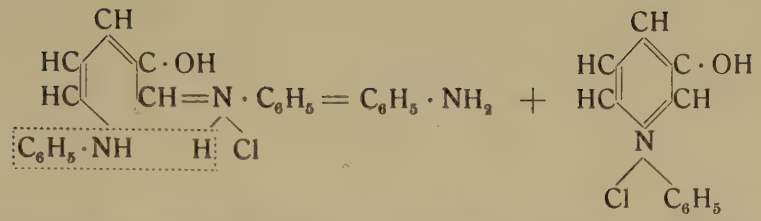


Pyrrolverbindungen konnten dagegen aus den Toluidinfarbstoffen nicht erhalten werden.

Es muß an dieser Stelle der Vollständigkeit halber hinzugefügt werden, daß ganz allgemein ein Ringschluß weder in dem einen noch in dem anderen Sinne eintritt, wenn das Amin, welches dem Farbsalz zugrunde liegt, in o-Stellung substituiert ist.

Einen genaueren Einblick in die Verhältnisse gewinnt man, wenn man sich darüber klar geworden ist, auf welche Weise eigentlich der Pyridin-Ringschluß zustande kommt.

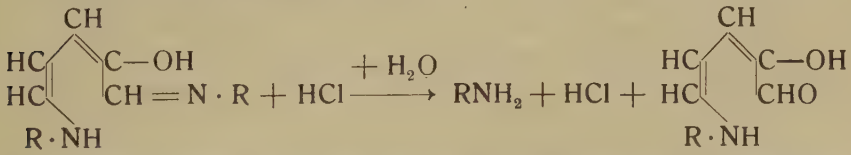
Zincke hat versucht, die Reaktion durch das folgende Schema zu versinnbildlichen:



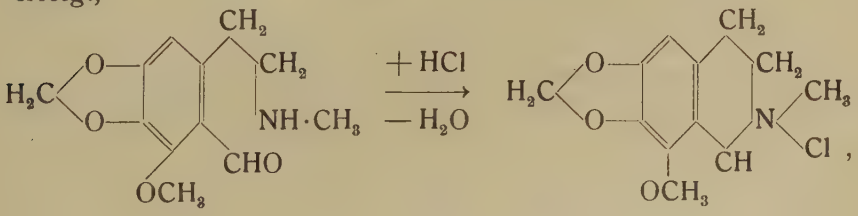
Das Schema besagt im Grunde genommen nur, daß eine Phenylaminogruppe abgestoßen und durch eine zweite, gleichartige Phenylaminogruppe ersetzt wird. Es dürfte höchst zweifelhaft sein, ob ein solcher Prozeß im Bereich der Möglichkeit liegt. Wenn die Reaktion tatsächlich den von Zincke bezeichneten Weg nähme, so müßte immer nur der Ringschluß zum Pyridin eintreten, denn der Charakter des Amins kann sich hier nicht auswirken, und der 6-Ring ist stets gegenüber dem 5-Ring begünstigt. Man kann also nicht annehmen, daß das Zinckesche Schema den wirklichen Verlauf der Reaktion widerspiegelt.

Wenn einer der beiden Arylamin-Reste abgestoßen wird, so muß es vielmehr gerade derjenige sein, der nach Zincke im Molekül verbleiben soll, denn die polarisierte Imid-Doppelbindung ist die schwächste Stelle des Moleküls. Und die Lösung der Doppelbindung kann hier nur durch Verseifung erfolgen. Man wird daher nicht fehlgehen, wenn man die Reaktion folgendermaßen interpretiert:

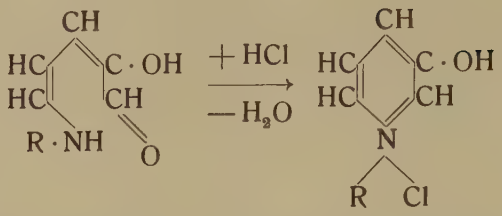
Das Farbsalz wird in der wäßrig-alkoholischen Lösung zunächst durch Hydrolyse zersetzt:



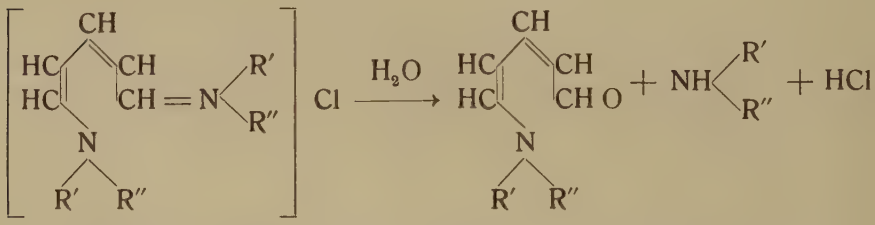
Der entstandene δ-Aminoaldehyd erfährt hierauf in derselben Weise, wie z. B. der Übergang von Kotarnin zum Kotarninchlorid erfolgt,



Ringschluß zum Pyridiniumchlorid:



Außer den angeführten Gründen spricht für eine derartige Deutung der Reaktion die Tatsache, daß die von Zincke dargestellten, analog zusammengesetzten, aber hydroxylfreien „Pyridinfarbstoffe“ bei der Hydrolyse gleichfalls in Aldehyd und Amin zerfallen [24]).



Ein Ringschluß erfolgt in diesem Falle aus naheliegenden Gründen nicht.

Wir sind jetzt in der Lage, die Frage, ob und wieweit die zwei nach verschiedenen Richtungen verlaufenden Umwandlungen der Farbsalze zueinander in Beziehung stehen, eindeutig zu beantworten.

Es handelt sich hier um zwei grundverschiedene Reaktionen, deren Richtung an sich nicht von der Temperatur abhängig ist. Ob Ringschluß zum Pyrrol oder zum Pyridin eintritt, hängt vielmehr in erster Linie von der Festigkeit der Imid-Doppelbindung ab. Und da die Stabilität dieser Bindung durch den Charakter des Arylamins bestimmt wird, ist das Arylamin der unmittelbar maßgebliche Faktor. Arylamine, die elektronegative Substituenten tragen, liefern beständige Aldimide. Unter den Bedingungen, die bei der Umwandlung der Farbsalze herrschen, werden diese Imide nicht hydrolisiert, so daß die Wasserabspaltung, die zum Pyrrol-

24) Annalen d. Chemie **338**, 114 [1904].

ring führt, ungestört vonstatten gehen kann. Das Umgekehrte ist der Fall bei den Aldimiden aus Arylaminen, die elektropositive Substituenten tragen. Hier erfolgt, wie z. B. das Verhalten der Toluidin-Farbstoffe zeigt, die Hydrolyse so rasch, daß der Ringschluß zum Pyrrol dadurch völlig zurückgedrängt wird.

Die Temperatur spielt bei diesen Vorgängen nur in Ausnahmefällen eine Rolle, und zwar in dem Sinne, daß höhere Temperatur die Hydrolyse und damit indirekt die Pyridinbildung begünstigt. Das geht aus dem Verhalten des einfachsten Farbstoffes der Reihe, des Furfuranilinchlorids, hervor, welches in der Kälte vornehmlich in die Pyrrolverbindung, in der Wärme vornehmlich in das Pyridiniumsalz umgewandelt wird. Da das Anilin unter den Arylaminen eine Mittelstellung einnimmt, ist dieses Verhalten des Furfuranilinfarbsalzes durchaus verständlich. Es soll schließlich nicht unerwähnt bleiben, daß die Hydrolyse und im Verein hiermit die Bildung des Pyridiniumsalzes in erheblichem Maße gefördert wird, wenn man der alkoholischen Lösung des Farbsalzes 1 Mol. Säure zusetzt, eine Beobachtung, die mit den dargelegten Vorstellungen über den Reaktionsverlauf im Einklang steht.

Aus dem letzten Abschnitt der vorliegenden Untersuchung ergeben sich noch zwei Schlußfolgerungen. Einmal ist jetzt klargestellt, welche Bewandtnis es mit der in den früheren Arbeiten immer wieder betonten „Zersetzlichkeit“ der Stenhouseschen Farbsalze hat, zum zweiten ist jetzt entgegen der Auffassung von König[25]) bewiesen, daß in den Farbsalzen ein asymmetrisches Gebilde vorliegt: Nur eines von den beiden Stickstoffatom ist mit dem Endkohlenstoffatom der Polymethinkette durch doppelte Bindung verknüpft, das zweite Stickstoffatom ist in Form einer Aminogruppe gebunden.

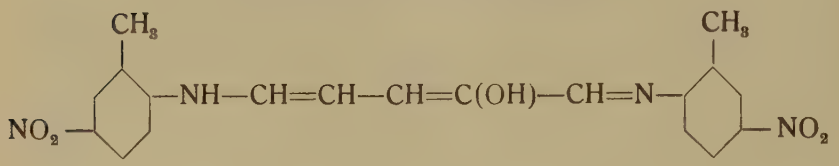
---

25) Journ. f. prakt. Chem. **88**, 193 [1913].

Beschreibung der Versuche.

I. Kondensationsprodukte aus Furfurol und einigen Nitrotoluidinen.

δ-Oxy-α-(4-nitro-2-methyl-anilino-)ε-(4-nitro-2-methyl-phenylimino-)α, γ-pentadien.



3 g m-Nitro-o-toluidin (1:2:5) und 1 g frisch destilliertes Furfurol wurden auf dem Wasserbade zum Schmelzen gebracht und hierauf noch eine halbe Stunde lang erhitzt. Die zähflüssige Masse wurde dann mit warmem Alkohol gewaschen und bis zum Erkalten gerührt. Es wurde ein gelbes Pulver erhalten, welches aus Eisessig in Nadeln kristallisierte. Ausbeute annähernd quantitativ. Schmp.: 211°.

0,1186 g Sbst.: 15,3 ccm N (19°, 752 mm).
$C_{19}H_{18}N_4O_5$ (382,17): Ber.: N 14,66.
Gef.: N 14,92.

Die Farbbase läßt sich auch aus Essigester oder aus mit Alkohol verdünntem Pyridin umkristallisieren. In Wasser ist die Substanz unlöslich. In alkoholischer Lösung wird die Bildung der Base erschwert durch die Ausfällung der schwer löslichen einfachen Furalverbindung. Sorgt man aber für eine zur Lösung des Furalamins hinreichende Verdünnung, so erhält man, entgegen den Beobachtungen von O. Fischer, auch auf diesem Wege die Farbbase, wenn auch mit geringerer Ausbeute.

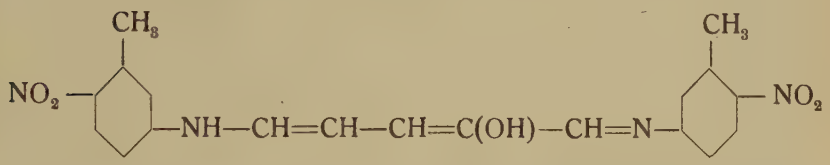
Hydrochlorid der Farbbase:

Löst man Furfurol und m-Nitro-o-toluidin im Verhältnis 1:2 Mol. in Alkohol und fügt dann die berechnete Menge Salzsäure zu, so färbt sich die Lösung rötlich. Das Farbsalz scheidet sich aber nicht ab und läßt sich auch nicht durch Verdunsten des

Lösungsmittels gewinnen. Die Darstellung des Salzes gelang aber auf folgende Weise. Zu der Lösung von 0,5 g der Farbbase in 100 ccm Eisessig wurden einige Tropfen 25%iger Salzsäure zugegeben. Die Lösung färbte sich intensiv violett, und es schieden sich feine violettfarbige Nadeln ab, die sofort abfiltriert und mit wenig Eisessig gewaschen wurden. Schmp.: 165—166°. Die im Exsikkator getrocknete Substanz enthielt noch ein Molekül Kristallwasser.

3,148 mg Sbst.: 0,352 ccm N (24°, 752 mm).
$C_{19}H_{18}N_4O_5 + HCl + H_2O$ (436,65): Ber.: N 12,83.
Gef.: N 12,72.

δ-Oxy-α-(4-nitro-3-methyl-anilino-)ε-(4-nitro-3-methyl-phenylimino-)α, γ-pentadien.



Die Darstellung der Base aus o-Nitro-m-toluidin (1:3:6) und Furfurol erfolgte auf die gleiche Art wie bei dem vorangehenden Versuch. Das Rohprodukt konnte aus Essigester, Eisessig oder Azeton umkristallisiert werden. Hellgelbe Prismen. Ausbeute fast quantitativ. Schmp.: 211°.

0,0807 g Sbst.: 0,1762 g CO_2, 0,0339 g H_2O.
0,1303 g Sbst.: 16,8 ccm N (20°, 745 mm).
$C_{19}H_{18}N_4O_5$ (382,17): Ber.: C 59,66 H 4,75 N 14,66.
Gef.: C 59,55 H 4,70 N 14,73.

Die Base löst sich schwer in Azeton oder Dioxan und ist unlöslich in Wasser. Beim Übergießen mit Schwefelsäure färbt sie sich tief gelb. Die Base läßt sich auch in alkoholischer Lösung sowie in Eisessig oder Essigester darstellen. Die Gegenwart von Eisessig beschleunigt die Reaktion.

Hydrochlorid der Base:

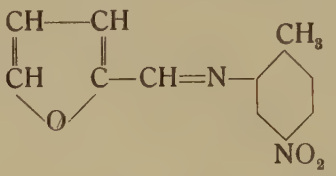
Das Salz fällt auf Zusatz von Salzsäure zu der essigsauren Lösung der Base in Form von violetten Nadeln aus. Schmp.: 168°

(u. Zers.). Die Substanz wurde vor der Analyse im Vakuum bei 80° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4,424 mg Sbst.: 8,810 mg CO_2, 1,790 mg H_2O.
2,815 mg Sbst.: 0,323 ccm N (25°, 752 mm).
$C_{19}H_{18}N_4O_5 + HCl$ (418,64): Ber.: C 54,4 H 4,5 N 13,3.
Gef.: C 54,3 H 4,5 N 13,0.

Auch bei der Darstellung dieses Salzes muß man darauf achten, daß die abgeschiedenen Kristalle möglichst rasch aus dem Eisessig abgetrennt werden, weil schon nach kurzem Stehen der Lösung Zersetzung erfolgt.

Fural-5-nitro-2-toluidin.

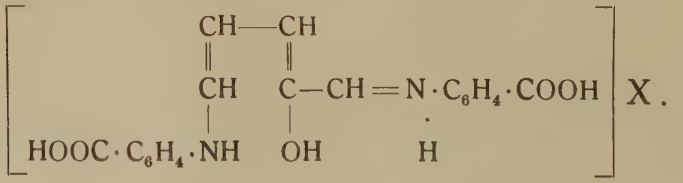


Aus der alkoholischen Lösung von 1,5 g p-Nitro-o-toluidin (1:2:4) und 1 g Furfurol schieden sich gelbe Prismen ab, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. Schmp.: 157,5°.

0,1197 g Sbst.: 12,8 ccm N (21°, 749 mm).
$C_{12}H_{10}N_2O_3$ (230,09): Ber.: N 12,2.
Gef.: N 12,2.

II. Farbsalze aus Furfurol und den Aminobenzoesäuren.

Bei Gegenwart von Mineralsäure reagieren die drei Aminobenzoesäuren mit Furfurol in derselben Weise wie Anilin. Es entstehen intensiv violett bis blau gefärbte, in Wasser unlösliche Salze von der allgemeinen Formel:



Perchlorat des δ-Oxy-α-(3-carboxy-anilino-)ε-(3-carboxy-phenylimino-)α, γ-pentadien.

2,8 g m-Aminobenzoesäure (2 Mol.) wurden in 30 ccm Alkohol gelöst. Der Lösung wurden 1 g frisch destilliertes Furfurol (1 Mol.) und 4,6 g 20%ige Perchlorsäurelösung (1 Mol.) zugesetzt. Die Mischung wurde filtriert und gekühlt. Nach einiger Zeit schied sich das Farbsalz ab; es wurde abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Ausbeute 2,5 g = 55% d. Th. Schmp.: 203° (u. Zers.). Vor der Analyse wurde das Salz bei 100° über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet.

2,960 mg Sbst.: 0,155 ccm N (23°, 770 mm).
$C_{19}H_{16}O_5N_2 + HClO_4$ (452,6): Ber.: N 6,19.
Gef.: N 6,07.

Das Salz ist schwer löslich in Alkohol und in Eisessig. Die Lösungen sind tiefrot gefärbt.

Perchlorat des δ-Oxy-α-(2-carboxy-anilino-)ε-(2-carboxy-phenylimino-)α, γ-pentadien.

Das Salz wurde — wie oben angegeben — aus Anthranilsäure, Furfurol und Perchlorsäure dargestellt. Das Produkt wurde aus Eisessig umkristallisiert und über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100° getrocknet. Schmp.: 169—170° (u. Zers.).

4,903 mg Sbst.: 9,090 mg CO_2, 1,810 mg H_2O.
$C_{19}H_{16}O_5N_2 + HClO_4$ (452,6): Ber.: C 50,38 H 3,8.
Gef.: C 50,58 H 4,1.

Perchlorat des δ-Oxy-α-(4-carboxy-anilino-)ε-(4-carboxy-phenylimino-)α, γ-pentadien.

Das in analoger Weise aus p-Aminobenzoesäure, Furfurol und Perchlorsäure dargestellte Farbsalz bildet in trockenem Zustande grünlich-blaue Nadeln. Die Substanz wurde bei 80° über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Schmp.: 210° (u. Zers.).

3,188 mg Sbst.: 0,172 ccm N (25°, 745 mm).
$C_{19}H_{16}O_5N_2 + HClO_4$ (452,6): Ber.: N 6,19.
Gef.: N 6,06.

Das Salz ist in Alkohol und Eisessig schwer löslich. Die Lösungen sind intensiv violett gefärbt.

Wie im theoretischen Teil der Arbeit auseinandergesetzt worden ist, haben Schiff und O. Fischer angegeben, daß die m-Aminobenzoesäure schon bei Abwesenheit von Mineralsäuren mit Furfurol allein oder mit Furfurol und Anilin unter Bildung von Farbsalzen reagiert. Die experimentellen Unterlagen für diese Behauptung sind aber etwas lückenhaft, so daß es angebracht schien, die betreffenden Versuche zu wiederholen.

m-Aminobenzoesäure und Furfurol.

2,8 g m-Aminobenzoesäure (2 Mol.) wurden in 30 ccm Alkohol gelöst. Der Lösung wurde 1 g Furfurol (1 Mol.) zugesetzt. Das Gemisch färbte sich rot. Nach 48 Stunden hatte sich aus der inzwischen braun gewordenen Lösung eine geringe Menge eines teils braun, teils schmutzig-blau gefärbten Pulvers ausgeschieden. Kristalle waren nicht erkennbar. Das Produkt löste sich in siedendem Alkohol mit roter Farbe. Auf Zusatz von Salzsäure schieden sich aus der Lösung amorphe braune Flocken ab. Aus dem Filtrat des Ansatzes schieden sich weitere Mengen eines amorphen braunen Pulvers ab. Da ein deutlicher Schmelzpunkt des Produktes nicht zu erkennen war, wurde auf die Analyse verzichtet.

p-Aminobenzoesäure und Furfurol

reagieren in alkoholischer Lösung genau so wie eben beschrieben. Die Versuche berechtigen zu der Behauptung, daß die von Schiff und von Fischer dargestellten Substanzen keine einheitlichen Verbindungen waren. Das angeblich aus einem Molekül Furfurol und einem oder zwei Molekülen m-Aminobenzoesäure zusammengesetzte Farbsalz existiert in Wirklichkeit nicht.

m-Aminobenzoesäure, Anilin und Furfurol.

Nach den Angaben von Schiff wurden 1 g Anilin (1 Mol.) und 1,4 g m-Aminobenzoesäure (1 Mol.) in 20 ccm kochendem Wasser gelöst. Der Lösung wurde 1 g Furfurol (1 Mol.) zugesetzt. Es schied sich — wie von Schiff beschrieben — eine hellrote „teigartige Masse" ab. Das amorphe Produkt wurde abfiltriert, getrocknet, gepulvert, mit Äther gewaschen und analysiert.

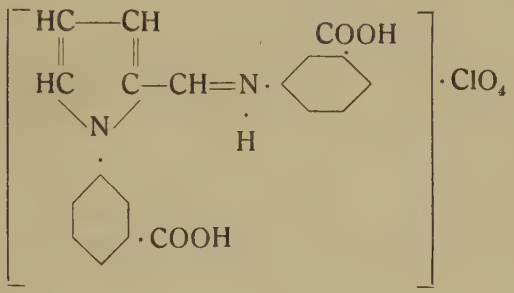
0,286 g Sbst.: 0,7697 g CO_2, 0,1411 g H_2O.
Gef.: C 73,40 H 5,52.

Die Werte sind wesentlich verschieden von den Zahlen, die Schiff erhalten hat und auf Grund deren Schiff die Substanz als ein Additionsprodukt der drei Komponenten hingestellt hat. Bezeichnend ist, daß Schiff den Schmelzpunkt der Substanz nicht angibt. Eine Reihe von Versuchen wurde anschließend in alko-

holischer Lösung ausgeführt. Kristallinische Substanzen konnten aber nach wie vor nicht isoliert werden, so daß auch in diesem Falle der Schluß berechtigt ist, daß Schiff sich in der Beurteilung der Substanz geirrt hat.

III. Umwandlung der Farbsalze in zyklische Verbindungen.

Perchlorat des 1-(3-Carboxy-phenyl-)pyrrol-aldehyd-(2)-(3-carboxy-anil).

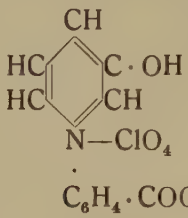


Die Lösung von 16,5 g m-Aminobenzoesäure (2 Mol.) in 300 ccm Alkohol wurde mit 28 g 20%iger Perchlorsäurelösung (1 Mol.) und 5,8 g Furfurol (1 Mol.) versetzt. Das violette Farbsalz, welches sich teilweise ausschied, wurde durch Vermehrung des Alkohols auf das dreifache Volumen wieder in Lösung gebracht. Die Lösung blieb einige Tage stehen, bis die rote Farbe in gelbbraun umgeschlagen war und wurde dann im Vakuum auf $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volumens eingeengt. Der Rest der Lösung wurde in offener Schale bei Raumtemperatur zum Verdunsten gebracht. Der Rückstand bestand aus einer undeutlich kristallinischen, mit teerartigen Bestandteilen durchsetzten Masse. Er wurde so oft mit wenig Essigester überspült, bis die schmierigen Verunreinigungen entfernt waren. Durch anschließende Behandlung mit warmem Wasser wurden dem Produkt geringe Mengen wasserlöslicher Bestandteile entzogen. Das auf diese Weise gewonnene grünlichbraune Pulver wurde in Eisessig gelöst. Die Lösung wurde im Vakuum auf $^1/_3$ ihres Volumens eingeengt und filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich stark lichtbrechende Kristalle ab. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus Eisessig umkristallisiert und dann im Vakuum bei 100° getrocknet. Ausbeute 17 g = 65% d. Th. Schmp.: 253—254° (u. Zers.).

5,312 mg Sbst.: 10,115 mg CO_2, 1,770 mg H_2O.
0,1369 g Sbst.: 7,6 ccm N (20°, 758 mm).
$C_{19}H_{15}N_2O_8Cl$ (434,59): Ber.: C 52,46 H 3,48 N 6,45.
Gef.: C 52,11 H 3,72 N 6,45.

Das Salz ist in Wasser und Essigester unlöslich, leicht löslich aber in Laugen und in Alkohol. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung tritt unter Abscheidung von Öltropfen Zersetzung ein.

β-Oxy-N-(m-carboxy-phenyl)-pyridiniumperchlorat.

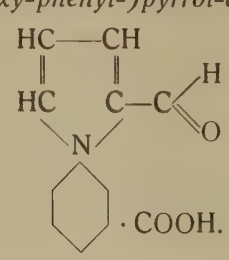


$C_6H_4 \cdot COOH$ (m)

Diese Substanz entsteht in der Regel als Nebenprodukt bei der Darstellung der soeben beschriebenen Pyrrolverbindung. Das Salz ist in Wasser im Gegensatz zu der Pyrrolverbindung löslich. Es geht daher bei dem Auswaschen des Rohproduktes mit Wasser in Lösung. Der schwach gelbliche, wäßrige Auszug wird filtriert und zwecks Reinigung mit Essigester geschüttelt, bis die wäßrige Lösung farblos geworden ist. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung im Exsikkator scheiden sich Kristalle ab. Durch Umkristallisieren der Substanz aus Alkohol werden farblose Stäbchen erhalten, die bei 204—205° (u. Zers.) schmelzen. Ausbeute 1,3 g.

5,334 mg Sbst.: 8,845 mg CO_2, 1,620 mg H_2O.
2,947 mg Sbst.: 0,116 ccm N (22,5°, 751 mm).
$C_{12}H_{10}O_7NCl$ (315,54): Ber.: C 45,07 H 3,15 N 4,38.
Gef.: C 45,22 H 3,39 N 4,49.

1-(3-Carboxy-phenyl-)pyrrol-aldehyd-(2).



2,2 g des oben beschriebenen perchlorsauren Pyrrolaldehydanils (1 Mol.) wurden in der berechneten Menge n/10-Natronlauge (3 Mol.) gelöst. Die Lösung wurde filtriert und unter Erwärmen mit der äquivalenten Menge n/10-Salzsäure versetzt. Nach dem Erkalten schieden sich nadelförmige Kristalle aus, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurden. Die Ausbeute war fast quantitativ. Nach dem Umkristallisieren aus einer Mischung von Essigester und Benzin wurde die Substanz analysiert. Schmp.: 183—184°.

0,1210 g Sbst.: 6,8 ccm N (20°, 765 mm).
0,1337 g Sbst.: 0,3294 g CO_2, 0,0522 g H_2O.
$C_{12}H_9O_3N$ (215,1): Ber.: C 66,95 H 4,22 N 6,51.
Gef.: C 67,19 H 4,37 N 6,59.

Der Aldehyd ist leicht löslich in Eisessig, Essigester, Alkohol und in Laugen. In heißem Wasser löst er sich etwa im Verhältnis 1:100. Wenn man größere Mengen des Aldehyds darstellen will, so geht man zweckmäßig nicht von dem perchlorsauren Anil aus, dessen Reindarstellung mit Verlusten verknüpft ist, sondern behandelt das Rohprodukt unmittelbar wie oben angegeben mit Alkali und Säure. Die gute Ausbeute an Aldehyd zeigt, daß das Rohprodukt trotz seines unschönen Aussehens im wesentlichen einen einheitlichen Körper darstellt.

Derivate des 1-(3-Carboxy-phenyl-)pyrrol-aldehyds-(2).

1. Silbersalz. Dargestellt in wäßriger Lösung aus äquivalenten Mengen Aldehyd, Silbernitrat und Natriumhydroxyd. Schmp.: 217—218°.

0,0724 g Sbst.: 0,0241 g Ag.
$C_{12}H_8O_3NAg$ (321,95): Ber.: Ag 33,6.
Gef.: Ag 33,3.

2. Semicarbazon. Zu der Lösung von 0,2 g Aldehyd in 2 ccm absolutem Alkohol wurde eine Lösung von freiem Semikarbazid in Alkohol — bereitet aus 0,1 g salzsaurem Semikarbazid und 0,1 g Kaliumacetat — hinzugefügt. Nach einigen Stunden schieden sich braune Kristalle ab. Schmp.: 263° (u. Zers.).

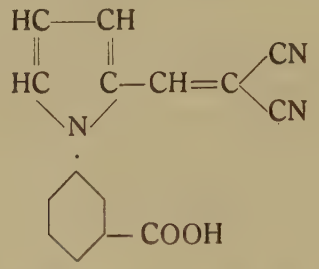
0,1326 g Sbst.: 23,25 ccm N (16°, 754 mm).
0,1338 g Sbst.: 0,2809 g CO_2, 0,0528 g H_2O.
$C_{13}H_{12}O_3N_4$ (272,12): Ber.: C 57,33 H 4,44 N 20,58.
Gef.: C 57,26 H 4,42 N 20,55.

3. Oxim. Der Aldehyd wurde in einem geringen Überschuß von Natronlauge (etwas mehr als 2 Mol.) gelöst. Die Lösung

wurde mit der äquivalenten Menge von salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) versetzt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert, wobei ein undeutlich kristallinischer Niederschlag ausfiel. Die Substanz wurde aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Prismen. Schm.: 190° (u. Zers.).

5,141 mg Sbst.: 11,825 mg CO_2, 2,050 mg H_2O.
0,0669 g Sbst.: 6,8 ccm N (19°, 757,5 mm).
$C_{12}H_{10}O_3N_2$ (230,1): Ber.: C 62,6 H 4,4 N 12,1.
Gef.: C 62,7 H 4,4 N 11,8.

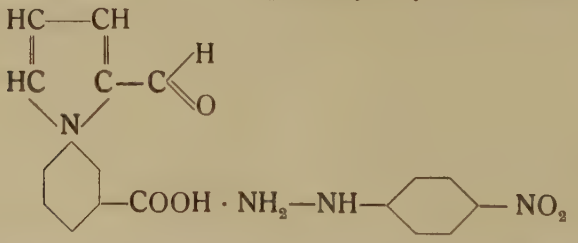
4. Kondensationsprodukt des Aldehyds mit Malonsäuredinitril.



In 15 ccm absolutem Alkohol wurden äquivalente Mengen Aldehyd (1 g) und Malonsäuredinitril (0,7 g) gelöst. Es schieden sich in quantitativer Ausbeute innerhalb einiger Stunden orangefarbene Drusen ab. Schmp.: 224°.

4,546 mg Sbst.: 11,345 mg CO_2, 1,450 mg H_2O.
3,352 mg Sbst.: 0,468 ccm N (26°, 751 mm).
$C_{15}H_9O_2N_3$ (263,1): Ber.: C 68,4 H 3,4 N 15,9.
Gef.: C 68,1 H 3,5 N 15,8.

5. Salz des p-Nitrophenylhydrazins.

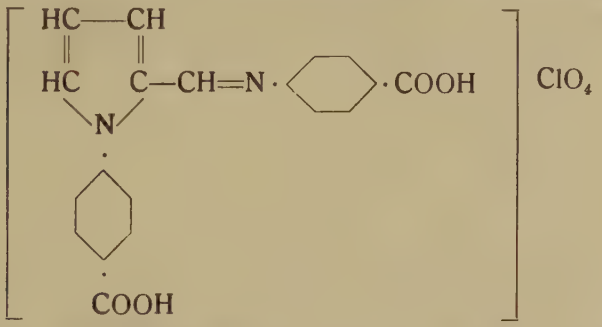


Die Lösungen von 0,2 g Aldehyd (1 Mol.) in 2 ccm Eisessig und 0,15 g p-Nitrophenylhydrazin (1 Mol.) in 5 ccm 50%iger Essig-

säure wurden gemischt. Es schied sich nicht das erwartete Hydrazon aus, sondern, wie aus der Analyse hervorging, das Hydrazinsalz der Säure. Das rote Salz wurde mit wenig verdünnter Essigsäure und eiskaltem Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkristallisiert. Schmp.: 157°.

0,0962 g Sbst.: 0,2080 g CO_2, 0,0384 g H_2O.
0,0828 g Sbst.: 10,95 ccm N (18°, 754 mm).
$C_{18}H_{16}O_5N_4$ (368,15): Ber.: C 58,67 H 4,38 N 15,2.
Gef.: C 58,97 H 4,47 N 15,4.

Perchlorat des
1-(4-Carboxy-phenyl-)pyrrol-aldehyd-(2)-(4-carboxy-anil).

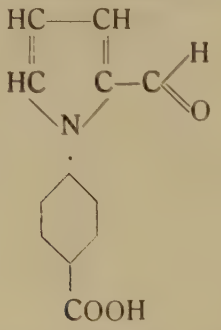


16,5 g p-Aminobenzoesäure (2 Mol.) wurden in 800 ccm Alkohol gelöst. Der Lösung wurden 5,8 g frisch destilliertes Furfurol (1 Mol.) und 27,6 g 20%ige Perchlorsäurelösung (1 Mol.) hinzugefügt. Da das Farbsalz sehr schwer löslich ist und die Umwandlung in der Kälte daher nur sehr langsam erfolgt, erwies es sich in diesem Falle als zweckmäßig, den Ansatz mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade im schwachen Sieden zu halten, bis die ursprünglich rotviolette Farbe der Lösung in braun umgeschlagen war. Der Alkohol wurde dann bis auf ein kleines Volumen im Vakuum abdestilliert, und der Rest in Schalen bei Raumtemperatur verdunstet. Der Rückstand wurde mit Essigester und anschließend mit Wasser ausgewaschen. Die so vorgereinigte Substanz wurde in Eisessig gelöst, und die Lösung im Vakuum auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt. Aus dem Filtrat schieden sich nach einiger Zeit große gelbe Drusen ab, die mit Äther gewaschen und aus wenig Alkohol umkristallisiert wurden. Schmp.: 248—251° (u. Zersetzung) und Ausbeute 70% d. Th.

0,1170 g Sbst.: 0,2272 g CO_2, 0,0410 g H_2O.
4,950 mg Sbst.: 9,450 mg CO_2, 1,630 mg H_2O.
0,129 g Sbst.: 7 ccm N (21°, 763 mm).
$C_{19}H_{15}N_2O_8Cl$ (434,6): Ber.: C 52,46 H 3,48 N 6,44.
Gef.: C 52,51 H 3,80 N 6,32.

Das Salz ist in Wasser, Äther und Essigester unlöslich, leicht löslich aber in Kalilauge, Eisessig und Alkohol.

1-(4-Carboxy-phenyl-)pyrrol-aldehyd-(2).



2,2 g des perchlorsauren Pyrrolaldehydanils, dessen Darstellung soeben beschrieben worden ist, wurden in n/10-Natronlauge (3 Mol.) gelöst. Die Lösung wurde filtriert und unter Erwärmen mit der äquivalenten Menge n/10-Salzsäure versetzt. Die nach dem Erkalten der Lösung abgeschiedenen gelblichen, nadelförmigen Kristalle wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute war fast quantitativ. Schmp.: 263°.

0,1156 g Sbst.: 6,4 ccm N (20°, 761 mm).
$C_{12}H_9O_3N$ (215,1): Ber.: N 6,51.
Gef.: N 6,45.

Der Aldehyd ist schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester, während er von Alkalien leicht aufgenommen wird.

Derivate des 1-(4-Carboxy-phenyl-)pyrrol-aldehyd-(2).

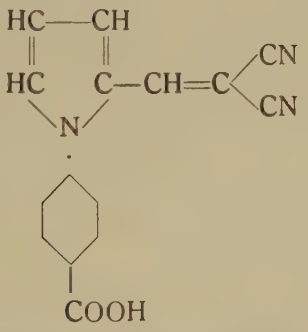
1. Das Semicarbazon, auf übliche Weise dargestellt und aus Alkohol umkristallisiert, bildet Drusen, die sich an der Luft bräunlich verfärben und bei 268—275° (u. Zers.) schmelzen.

0,1161 g Sbst.: 20,9 ccm N (19°, 741 mm).
$C_{13}H_{12}O_3N_4$ (272,1): Ber.: N 20,59.
Gef.: N 20,52.

2. Das Oxim wurde in der üblichen Weise gewonnen und aus Alkohol umkristallisiert. Schmp.: 210—214° (u. Zers.).

2,988 mg Sbst.: 0,308 ccm N (23°, 761 mm).
$C_{12}H_{10}O_3N_2$ (230,1): Ber.: N 12,1.
Gef.: N 11,9.

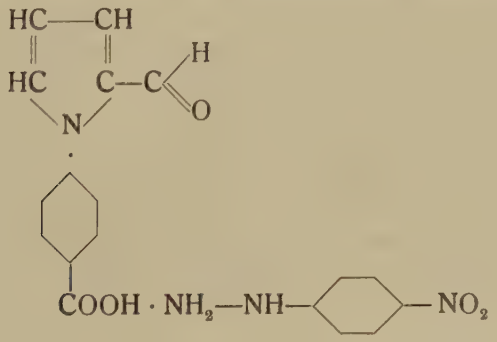
3. Kondensationsprodukt des Aldehyds mit Malonsäuredinitril.



Die Verbindung wurde nach mehrtägigem Stehen der alkoholischen Lösung (15 ccm) äquivalenter Mengen Aldehyd (1 g) und Malonsäuredinitril (0,7 g) in feinen orangefarbenen Kristallen erhalten. Schmp.: 259° (u. Zers.).

4,488 mg Sbst.: 11,260 mg CO_2, 0,1410 mg H_2O.
$C_{15}H_9O_2N_3$ (263,1): Ber.: C 68,4 H 3,4.
Gef.: C 68,4 H 3,5.

4. Salz des p-Nitrophenylhydrazins.

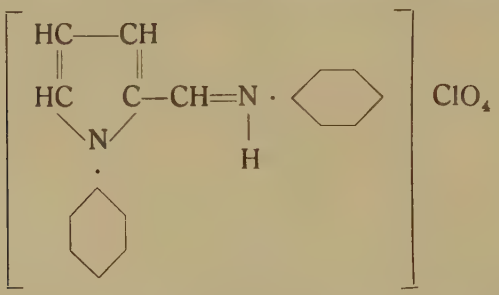


Zu der Lösung von 0,2 g Aldehyd in 2 ccm Eisessig wurde eine Lösung von 0,15 g p-Nitrophenylhydrazin (1 Mol.) in 5 ccm 50%iger Essigsäure hinzugesetzt. Das sich abscheidende rote Pulver wurde mit verdünnter Essigsäure gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Schmp.: 244—246°.

2,881 mg Sbst.: 0,373 ccm N (25°, 761 mm).
$C_{18}H_{16}O_5N_4$ (368,16): Ber.: N 15,2.
Gef.: N 14,9.

Das Salz ist in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich.

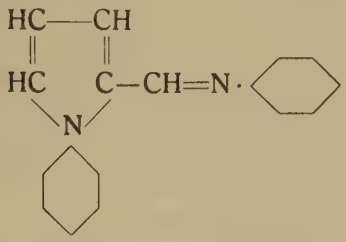
Perchlorat des 1-Phenyl-pyrrol-aldehyd-(2)-anil.



10 g Anilin (2 Mol.) und 5 g frisch destilliertes Furfurol (1 Mol.) wurden in 400 ccm Alkohol gelöst. Darauf wurden 25 g 20%ige Perchlorsäurelösung (1 Mol.) hinzugefügt. Nach einiger Zeit schieden sich blaue Kristalle ab, die nach weiterem Zusatz von Alkohol allmählich wieder in Lösung gingen. Nach 3—4 Tagen war die rotviolette Farbe der Lösung verschwunden. Die nunmehr braune Lösung wurde in Schalen gegossen, und der Alkohol bei Raumtemperatur zum Verdunsten gebracht. Der Rückstand stellte eine mit teerartigen Schmieren durchsetzte braune Kristallmasse dar. Durch Abspülen mit Essigester ließen sich die Verunreinigungen entfernen. Das Produkt wurde dann aus Äthylalkohol oder Eisessig umkristallisiert. Hierbei waren zwei verschiedene Kristallformen zu beobachten. Durch heißes Wasser ließen sich die beiden Stoffe trennen. Der in Wasser lösliche Teil schmolz bei 169° und konnte als das Perchlorat der n-Phenyl-β-oxy-pyridiniumbase identifiziert werden, das bereits von Z i n c k e beschrieben worden ist. Der in Wasser unlösliche größere Teil des Produktes wurde nochmals aus Eisessig umkristallisiert. Gelbbraune Kristallblättchen, die bei 203° (u. Zers.) schmelzen. Ausbeute 12 g.

4,861 mg Sbst.: 10,480 mg CO_2, 1,69 mg H_2O.
0,1296 g Sbst.: 8,6 ccm N (15°, 762 mm).
0,3598 g Sbst.: 0,1493 g AgCl.
$C_{17}H_{14}N_2 + HClO_4$ (346,6): Ber.: C 58,86 H 4,36 N 8,08
Cl 10,23.
Gef.: C 58,80 H 4,51 N 7,89
Cl 10,26.

1-Phenyl-pyrrol-aldehyd-(2)-anil.

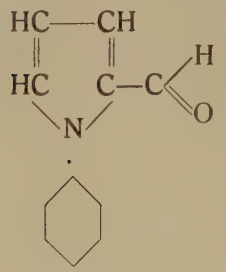


Das oben beschriebene Perchlorat wurde in einem Scheidetrichter mit Äther übergossen und hierauf mit verdünntem Ammoniak geschüttelt. Das Salz wurde schnell zersetzt. Die freie Base löste sich bis auf einige Flocken mit gelber Farbe in dem Äther. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser wiederholt gewaschen und mit Chlorkalzium getrocknet. Beim langsamen Verdunsten des Äthers schieden sich große, schwach braun gefärbte Kristalle ab, die das freie Anil darstellten. Zur Analyse wurde die Substanz aus Ligroin oder Alkohol umkristallisiert, wobei fast farblose Prismen erhalten wurden. Schmp.: 69°.

0,1236 g Sbst.: 0,3757 g CO_2, 0,0672 g H_2O.
0,1039 g Sbst.: 9,95 ccm N (16°, 756 mm).
$C_{17}H_{14}N_2$ (246,13): Ber.: C 82,88 H 5,73 N 11,38.
Gef.: C 82,90 H 6,08 N 11,25.

Das Anil ist recht beständig. Beim Erwärmen in Wasser schmilzt es, ohne sich zu zersetzen. Beim Erkalten erstarrt es unter Wasser wieder zu Kristallen.

1-Phenyl-pyrrolaldehyd-(2).



8 g des soeben beschriebenen Aldehydanils wurden mit 200 g Wasser übergossen und durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade geschmolzen. Nach Zusatz von 100 g 1%iger Salzsäure wurde das Gemisch ½ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene braune Öl, das zum Unterschied von dem Anil nicht erstarrte, mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde einige Male mit Wasser durchgeschüttelt und mit Chlorkalzium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde ein öliger Rückstand erhalten, der beim Reiben unter Eiskühlung erstarrte. Ausbeute fast quantitativ. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äther wurden fast farblose Prismen erhalten, die bei 36° schmolzen.

0,1016 g Sbst.: 7,4 ccm N (21°, 758 mm).
$C_{11}H_9ON$ (171,1): Ber.: N 8,19.
Gef.: N 8,43.

Der Aldehyd sieht äußerlich wie das Anil aus, löst sich aber zum Unterschied von dem Anil nicht in Ligroin, während er sonst in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich ist. Er siedet unzersetzt unter 12 mm Druck bei 162°.

Derivate des 1-Phenyl-pyrrolaldehyd-(2).

1. Das Semicarbazon, auf übliche Weise dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildete farblose Kristalle. Schmp.: 178—180°.

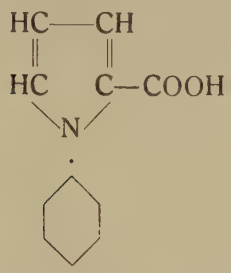
0,0316 g Sbst.: 6,5 ccm N (15°, 761 mm).
$C_{12}H_{12}ON_4$ (228,14): Ber.: N 24,56.
Gef.: N 24,24.

2. p-Nitrophenylhydrazon.
Dargestellt durch Lösen äquimolarer Mengen Aldehyd und p-Nitrophenylhydrazin in Eisessig. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser

fiel ein rotes Pulver aus, das aus Methanol oder Benzol umkristallisiert wurde. Schmp.: 153—154°.

0,1234 g Sbst.: 19,2 ccm N (19°, 748 mm).
$C_{17}H_{14}O_2N_4$ (308,15): Ber.: N 18,19.
Gef.: N 17,90.

1-Phenyl-pyrrolcarbonsäure-(2).

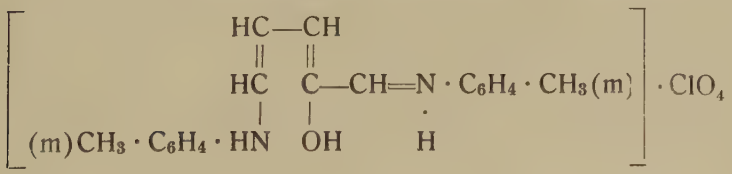


1,7 g N-Phenyl-α-pyrrolaldehyd wurden in 20 ccm Azeton gelöst. Die Lösung wurde mit 100 ccm einer 2%igen Permanganatlösung versetzt. Es schieden sich sofort schwarzbraune Flocken von Braunsteinhydrat aus. Das Filtrat wurde auf die Hälfte seines Volumens im Vakuum eingedampft, um aus der Lösung das Azeton nach Möglichkeit zu entfernen. Auf Zusatz von Salzsäure entstand ein kristallinischer Niederschlag. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Auf diese Weise wurden farblose Prismen erhalten, die bei 166° schmolzen.

0,1265 g Sbst.: 0,3284 g CO_2, 0,055 g H_2O.
$C_{11}H_9O_2N$ (187,08): Ber.: C 70,8 H 4,87.
Gef.: C 70,5 H 4,85.

Die Substanz erwies sich als identisch mit der von Pictet und Steinmann[23]) beschriebenen N-Phenyl-α-pyrrol-carbonsäure.

Perchlorat des
δ-Oxy-α-(3-toluidino-)ε-(3-tolylimino-)α, γ-pentadien.



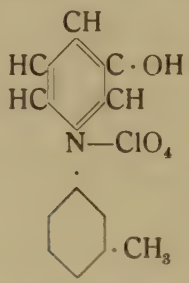
2,1 g m-Toluidin (2 Mol.) wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und mit 4 g 20%iger Perchlorsäurelösung (1 Mol.) und 1 g Furfurol (1 Mol.) versetzt. Die Mischung färbte sich rot und erstarrte nach einiger Zeit kristallinisch. Die Kristalle wurden sofort abgesaugt und mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen. Feine violette Nadeln. Schmp.: 127° (u. Zers.).

0,1516 g Sbst.: 9 ccm N (20°, 752 mm).
$C_{19}H_{20}ON_2+HClO_4+H_2O$ (410,65): Ber.: N 6,82.
Gef.: N 6,84.

Die Substanz löst sich in Alkohol oder Eisessig mit violetter Farbe.

Umwandlung des Farbsalzes in

N-(m-Tolyl-)β-oxy-pyridiniumperchlorat.



4 g des beschriebenen Farbsalzes wurden mit 25 ccm Alkohol übergossen. Das Farbsalz löste sich allmählich auf. Die Lösung wurde einige Tage stehengelassen, bis die violette Farbe in braun umgeschlagen war. Der Alkohol wurde dann in offener Schale bei Raumtemperatur verdunstet. Aus dem mit harzigen Bestandteilen durchsetzten Rückstand wurde nach mehrmaligem Waschen mit wenig Essigester ein gelbes kristallinisches Pulver isoliert. Die Substanz wurde aus Alkohol und Wasser umkristallisiert. Feine farblose Prismen. Schmp.: 100—102°. Ausbeute etwa 1 g. Die Ausbeute leidet darunter, daß bei dem Auswaschen des Rohrproduktes mit Essigäther nicht unerhebliche Mengen des Salzes herausgelöst wurden. Die Verbindung enthält 1 Molekül Kristallwasser.

2,974 mg Sbst.: verloren beim Trocknen über P_2O_5 bei 50° 0,174 mg H_2O.

$C_{12}H_{12}O_5NCl \cdot H_2O$ (303,57) Ber.: H_2O 5,93.
Gef.: H_2O 5,85.
5,089 mg Sbst.: 8,835 mg CO_2, 2,040 mg H_2O.
10,289 mg Sbst.: 4,850 mg AgCl.
Ber.: C 47,44 H 4,64 Cl 11,68.
Gef.: C 47,54 H 4,50 Cl 11,65.

Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und Eisessig löslich. Auch von Chloroform und Essigester wurden in der Wärme beträchtliche Mengen aufgenommen. Beim Aufbewahren verwittert die Substanz und verwandelt sich in ein bräunliches Pulver.

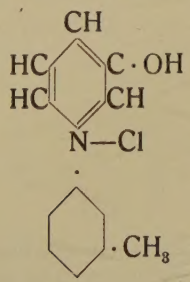
Hydrochlorid des
δ-Oxy-α-(3-toluidino-)ε-(3-tolylimino-)α, γ-pentadien.

2,1 g m-Toluidin und 1 g Furfurol wurden in 40 ccm Alkohol gelöst. Die Lösung wurde mit der berechneten Menge alkoholischer Salzsäure versetzt. Es schieden sich Kristalle aus, die sofort abfiltriert und mit wenig Alkohol gewaschen wurden. Vor der Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 60° über Phosphorpentoxyd getrocknet. Schmp.: 167°. Violette Nadeln. Ausbeute fast quantitativ.

5,307 m gSbst.: 13,505 mg CO_2, 3,060 mg H_2O.
$C_{19}H_{20}ON_2 + HCl$ (328,64): Ber.: C 69,22 H 6,42.
Gef.: C 69,40 H 6,45.

Umwandlung des Farbsalzes in

N-(m-Tolyl-)β-oxy-pyridiniumchlorid.



4 g des soeben beschriebenen Farbsalzes wurden mit 100 ccm absolutem Alkohol übergossen. Die Suspension wurde mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Auflösung des Farb-

salzes erfolgt, und Farbumschlag eingetreten war. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde der Rückstand mit Essigester ausgewaschen. Das erhaltene graue Pulver wurde aus Alkohol und Wasser umkristallisiert. Ausbeute etwa 2 g. Schmp.: 100°. Vor der Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 60° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4,219 mg Sbst.: 10,010 mg CO_2, 2,060 mg H_2O.
$C_{12}H_{12}ONCl$ (221,56): Ber.: C 64,99 H 5,46.
Gef.: C 64,72 H 5,46.

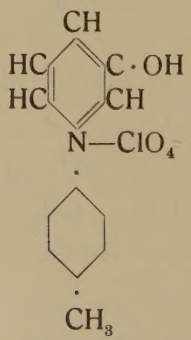
Perchlorat des
δ-Oxy-α-(4-toluidino-)ε-(4-tolylimino-)α, γ-pentadien.

Das Salz wurde in der üblichen Weise aus p-Toluidin, Furfurol und Perchlorsäure dargestellt. Es wurde aus Eisessig umkristallisiert. Violette Nadeln. Schmp.: 136° (u. Zers.). Die Substanz wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 60° getrocknet.

3,203 mg Sbst.: 0,205 ccm N (26°, 748 mm).
$C_{19}H_{20}ON_2 + HClO_4$ (392,64): Ber.: N 7,14.
Gef.: N 7,20.

Umwandlung in

N-(p-Tolyl-)β-oxy-pyridiniumperchlorat.



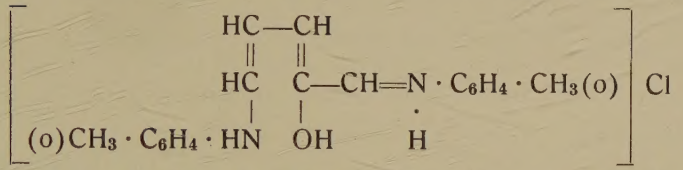
4 g des oben beschriebenen Farbsalzes wurden in 150 ccm Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Die Lösung wurde noch eine Stunde im Sieden gehalten. Alsdann wurde der Alkohol bei Raumtemperatur verdunstet. Der im wesentlichen kristallinische Rückstand wurde auf Ton mit Essigester abgespült und

sodann aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Blättchen. Schmp.: 152—153°. Ausbeute rund 35%.

0,1204 g Sbst.: 5,20 ccm N 20°, 748 mm).
0,1108 g Sbst.: 0,2051 g CO_2, 0,0398 g H_2O.
$C_{12}H_{12}O_5NCl$ (285,56): Ber.: C 50,43 H 4,23 N 4,91.
Gef.: C 50,48 H 4,02 N 4,95.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Wasser. Die Ausbeute erhöhte sich bei einem zweiten Versuch auf über 50%, als zu der alkoholischen Lösung des Farbsalzes ein Mol. Perchlorsäure zugesetzt wurde.

Hydrochlorid des
δ-Oxy-α-(2-toluidino-)ε-(2-tolylimino-)α, γ-pentadien.



Aus der absolut-alkoholischen Lösung von o-Toluidin, Furfurol und Salzsäure schieden sich nach Kühlung mit Eiswasser feine violette Nadeln ab, die sofort abfiltriert und mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen wurden. Schmp.: 149°. Die im Exsikkator getrocknete Substanz enthielt ein Molekül Kristallwasser.

3,821 mg Sbst.: 0,199 ccm N (22°, 770 mm).
$C_{19}H_{20}N_2O+HCl+H_2O$ (346,65): Ber.: N 8,1.
Gef.: N 8,2.

Das entsprechende Perchlorat, in analoger Weise aus o-Toluidin, Furfurol und Perchlorsäure dargestellt, bildet violette Nadeln, die bei 150° schmelzen. Die im Exsikkator getrocknete Substanz enthält ein Molekül Kristallwasser.

0,0625 g Sbst.: 0,1278 g CO_2, 0,0292 g H_2O.
3,361 mg Sbst.: 0,208 ccm N (25°, 748 mm).
$C_{19}H_{20}ON_2+HClO_4+H_2O$ (410,65): Ber.: C 55,52 H 5,64 N 6,82.
Gef.: C 55,77 H 5,23 N 6,97.

Die Farbsalze des ortho-Toluidins sind schwer löslich in Alkohol. Die wenig konzentrierten alkoholischen Lösungen verlieren ihre rote Farbe nach längerem Stehen oder auch beim Erwärmen nicht. Destilliert man schließlich den Alkohol ab, so hinterbleibt ein rot gefärbter, öliger Rückstand, der noch geringe Mengen von dem unveränderten Farbsalz, aber kein Pyridiniumsalz enthält.

Vorliegende Arbeit wurde im Pharmazeutischen Institut der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. C. Mannich unter Leitung von Herrn Privatdozenten Dr. Th. Boehm angefertigt.

Ich fühle mich veranlaßt, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozenten Dr. Th. Boehm, auf dessen Anregung und dessen freundlicher, stets hilfsbereiter Leitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, meinen ganz besonderen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 12. April 1903 wurde ich als Sohn des verstorbenen Polizeimajors Johannes Sydow in Berlin geboren. Ostern 1922 schloß ich auf dem Reformrealgymnasium zu Frankfurt (Oder) meine Schulbildung mit dem Reifezeugnis ab, genoß anschließend eine kaufmännische Lehre und war bis 1926 bei den Firmen Stärkezuckerfabrik A.-G. vorm. C. A. Koehlmann & Co. und Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft tätig. Von 1926 bis 1929 übte ich meine pharmazeutische Lehr- und Assistententätigkeit aus und begann Ostern 1929 mein Studium. Ostern 1931 legte ich in Berlin das pharmazeutische Staatsexamen und erste chemische Verbandsexamen ab; das Doktorandum in Physik bestand ich November 1931, in physikalischer Chemie Februar 1932 und das zweite Verbandsexamen Juni 1932. Im Mai 1933 erhielt ich die Approbation als Apotheker. Inzwischen hatte ich meine Promotionsarbeit begonnen, die Oktober 1934 zum Abschluß kam. Am 1. Dezember 1934 trat ich in die Dienste der Firma E. Merck, Chemische Fabrik, Darmstadt.